

ZnO-BASED MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2002068890
Publication date: 2002-03-08
Inventor: OGATA KENICHI; FUJITA SHIZUO; FUJITA SHIGEO
Applicant: KANSAI TLO KK
Classification:
- International: C30B29/16; C23C16/40; H01L41/18; H01L41/24
- european:
Application number: JP20000265774 20000901
Priority number(s): JP20000265774 20000901

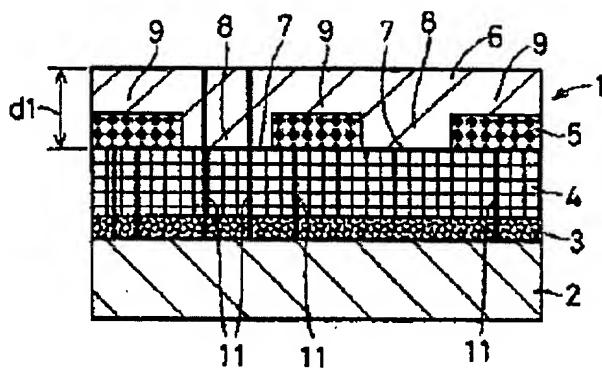
Best Available Copy

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002068890

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a high quality epitaxial thin film of a single crystal zinc oxide free from stacking faults.

SOLUTION: A method of producing the epitaxial thin film of the single crystal zinc oxide comprises forming a first layer 3 being a buffer layer and comprising polycrystalline or amorphous ZnO at about 400 to 500 deg.C on a sapphire substrate 2 by an organo-metal vapor phase growth method, then forming a second layer 4 comprising a single crystal ZnO at about 800 deg.C on the first layer 3, partially forming a mask 5 of SiO₂ by a photo-lithography technique, further selectively growing the single crystal ZnO from each exposed part in the mask 5 of the second layer 4, and forming a third layer 6 of the single crystal ZnO grown in the horizontal direction on the mask 5 from the single crystal present above each exposed part 7. The laminating defects 11 in the second layer 4 are intercepted by the mask 5.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-68890
(P2002-68890A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl'	識別記号	PI	マーク*(参考)
C 30 B 29/16	C 30 B 29/16		4 G 077
C 23 C 16/40	C 23 C 16/40		4 K 030
H 01 L 41/18	H 01 L 41/18	101 A	
41/24	41/22	A	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-285774(P2000-285774)

(22)出願日 平成12年9月1日(2000.9.1.)

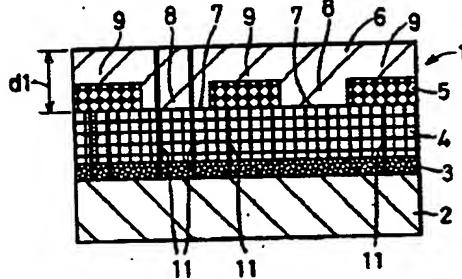
(71)出願人 899000048
関西ティー・エル・オ一株式会社
京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地
(72)発明者 尾形 錠一
京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内
(72)発明者 藤田 静雄
京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内
(72)発明者 藤田 茂夫
京都府京都市左京区吉田本町 京都大学内
(74)代理人 100075557
弁理士 西牧 圭一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ZnO系材料とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 積層欠陥のない高品質な単結晶ZnOエピタキシャル薄膜を作成すること。
【解決手段】 サファイア基板2上に有機金属気相成長法によって、約400～500℃で多結晶またはアモルファスのZnOから成る緩衝層である第1層3を形成し、この第1層3上に、約800℃で単結晶ZnOから成る第2層4を形成し、フォトリソグラフィ技術によって部分的にSiO₂から成るマスク5を形成し、その後、さらに、単結晶ZnOを、第2層4のマスク5からの露出部分7から選択的に成長させ、この露出部分7上の単結晶から、マスク5上で横方向に延びて成長した単結晶ZnOの第3層6を形成する。マスク5によって第2層4の積層欠陥11が遮断される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、
基板上に形成され、多結晶またはアモルファスのZnO
から成る第1層と、
第1層上に形成され、単結晶のZnOから成る第2層
と、
第2層上的一部分を被覆する電気絶縁性材料から成るマ
スクと、
単結晶のZnOから成り、第2層のマスクから露出され
た露出部分で、厚み方向に成長するとともに、さらに、
その露出部分上の単結晶から、マスク上で横方向に延び
て成長した第3層とを含むことを特徴とするZnO系材
料。

【請求項2】 前記露出部分の直上方で、第3層上の一
部分を被覆する電気絶縁性材料から成る補助マスクと、
単結晶のZnOから成り、第3層の補助マスクから露出
されたもう1つの露出部分上で、厚み方向に成長する
とともに、さらに、前記もう1つの露出部分上の単結晶か
ら、補助マスク上で横方向に成長した第4層とを含むこ
とを特徴とする請求項1記載のZnO系材料。

【請求項3】 請求項1の第3層の少なくとも表面付近
の層は、不純物がドープされたn形またはp形の半導体
層であり、
この半導体層上に、ZnOを含む層が形成されることを
特徴とする半導体。

【請求項4】 請求項2の第4層の少なくとも表面付近
の層は、不純物がドープされたn形またはp形の半導体
層であり、
この半導体層上に、ZnOを含む層が形成されることを
特徴とする半導体。

【請求項5】 基板上に、有機金属気相成長法で単結晶
のZnOが形成される温度未満で、ZnOから成る第1
層を、形成し、
第1層上に、有機金属気相成長法で、単結晶のZnOが
形成される温度で、第2層を形成し、
第2層上的一部分を被覆する前記絶縁性材料から成るマ
スクを形成し、
有機金属気相成長法で、単結晶のZnOが形成される温
度で、第2層のマスクから露出された露出部分上で厚み
方向に単結晶のZnOを成長するとともに、さらに、そ
の露出部分上の単結晶から、マスク上で横方向に延びて
成長した第3層を形成することを特徴とするZnO系材
料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ZnO(酸化亜
鉛)系材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ZnOは、従来から、透明電極および圧
電素子などを目指す観点から作製されており、この用途

2

では欠陥が多くても実用上問題はない。ZnOは、励起
子結合エネルギーが60meVであって大きいので、室温
での新機能素子、励起子素子の作製のために用いられる
ことが、近年、予測され、注目されてきている。このよ
うな用途では、欠陥が少ないZnOの単結晶膜が要求さ
れる。

【0003】欠陥が少ない単結晶膜を作製するために、
近年、分子線エピタキシ(略称MBE)が実施されてい
るけれども、この手法では、成長速度が小さく、また大
面積化が困難であり、さらに欠陥の抑制が不充分であ
り、したがって産業化が困難であるという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、欠陥
がない高品質のZnO系材料を提供するとともに、その
ような高品質のZnO系材料の成長速度を大きくし、大
面積化が可能である製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板と、基板
上に形成され、多結晶またはアモルファスのZnOから
成る第1層と、第1層上に形成され、単結晶のZnOから
成る第2層と、第2層上的一部分を被覆する電気絶縁
性材料から成るマスクと、単結晶のZnOから成り、第
2層のマスクから露出された露出部分で、厚み方向に成
長するとともに、さらに、その露出部分上の単結晶か
ら、マスク上で横方向に延びて成長した第3層とを含む
ことを特徴とするZnO系材料である。

【0006】本発明に従えば、基板上に第1層が形成さ
れ、この第1層は、多結晶またはアモルファスのZnO
から成り、いわば緩衝層としての働きを果たす。この第
1層は、基板と、第1層上に形成される単結晶ZnOの
第2層との間に介在され、格子定数および熱膨張係数な
どの特性が、これらの基板の特性と第2層の特性との間
に存在する。緩衝層である第1層は、前述のように基板
と第2層との間に堆積されることによって、基板と第2
層との格子定数および熱膨張係数などの差に起因した第
2層における欠陥の生成を抑制することができる。

【0007】第1層に生成する欠陥は、第2層にも伝が
り、積層欠陥が伝播する。そこで、第2層の欠陥を抑制
するために、第2層上的一部分には、電気絶縁性材料か
ら成るマスクが被覆される。このマスクは、たとえば、
第2層の全面に形成されたSiO₂の被覆層がフォトリ
ソグラフィ技術を用いて、たとえば細長い平行な複数本
の線状に形成された構成を有してもよい。

【0008】さらに単結晶のZnOから成る第3層を堆
積する。この第3層は、第2層のマスクからの露出部分
上で、厚み方向に成長し、さらに横方向に延びてマスク
上を覆って成長する。こうして第2層の露出部分とマス
ク上とを、単結晶ZnOの第3層で覆うことができる。
したがって、第2層に存在する欠陥は、マスクによって

遮断され、そのマスク直上の第3層の部分には、積層欠
陥が存在しない。したがって、この発明によれば、ZnO
の成長速度を大きくし、また大面積化が可能である。
したがって、この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0009】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0010】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0011】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0012】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0013】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0014】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0015】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0016】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0017】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0018】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0019】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0020】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0021】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0022】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0023】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0024】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0025】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0026】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0027】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0028】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0029】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0030】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0031】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0032】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0033】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0034】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0035】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0036】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0037】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0038】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0039】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0040】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0041】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0042】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0043】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0044】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0045】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0046】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0047】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0048】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0049】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0050】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0051】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0052】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0053】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0054】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0055】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0056】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0057】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0058】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0059】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0060】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0061】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0062】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0063】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0064】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0065】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0066】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0067】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0068】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0069】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0070】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0071】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0072】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0073】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0074】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0075】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0076】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0077】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0078】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0079】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0080】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0081】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0082】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0083】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0084】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0085】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0086】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0087】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0088】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0089】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0090】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0091】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0092】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0093】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0094】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0095】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0096】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0097】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0098】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0099】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0100】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0101】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0102】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0103】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0104】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0105】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0106】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0107】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0108】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0109】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0110】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0111】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0112】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0113】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0114】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0115】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0116】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0117】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0118】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0119】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0120】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0121】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0122】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0123】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0124】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0125】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0126】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0127】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0128】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0129】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0130】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0131】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0132】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、また大面積化が可能である。

【0133】この発明によれば、ZnOの成長速度を大き
くし、

陥が伝播しない。このように第2層のマスクからの露出部分上に単結晶ZnOを選択的に成長させ、マスク上には単結晶のZnOが直接には堆積せず、前記露出部分で成長した単結晶ZnOがマスク上に横方向に延びて成長してマスクを覆うことによって、第2層の欠陥がマスクで遮断され、マスク直上に積層欠陥が存在することがない。

【0009】マスク上には単結晶ZnOの成長が起こらず、第2層のマスクからの露出部分だけに単結晶ZnOの成長が起こるという選択成長を達成するための手法の一例として、たとえば有機金属気相成長法（略称MOVPE）が挙げられる。有機金属気相成長法は、化学反応を利用する結晶作成法であるので、上述の選択成長が可能となる。こうして第2層のエピタキシャル層に存在する貫通転移の伝播を抑制することができ、高品質な単結晶ZnO膜を作成することができる。このような選択成長を行なうことができる手法は、有機金属気相成長法以外の手法であってもよい。

【0010】基板は、サファイアであってもよいが、そのほかたとえば、Si、GaAs、GaPおよび金属などの無機材料などであってもよい。

【0011】また本発明は、前記露出部分の直上方で、第3層上的一部分を被覆する電気絶縁性材料から成る補助マスクと、単結晶のZnOから成り、第3層の補助マスクから露出されたもう1つの露出部分上で、厚み方向に成長するとともに、さらに、前記もう1つの露出部分上の単結晶から、補助マスク上で横方向に成長した第4層とを含むことを特徴とする。

【0012】本発明に従えば、第3層上には、第2層のマスクからの露出部分の直上方で、電気絶縁性材料から成る補助マスクを形成し、第3層の補助マスクからの露出部分に、単結晶ZnOを厚み方向に成長するとともに、さらに、補助マスク上で横方向に延びて成長して、第4層を形成する。したがって第2層のマスクからの露出部分に対応する第3層に存在する積層欠陥は、補助マスクで遮断される。これによって第4層の全体にわたり、積層欠陥を抑制することができ、単結晶ZnOから成る第4層の品質をさらに高くすることができます。補助マスクは、前述のマスクと同様な材料から成り、たとえばSiO₂などの電気絶縁性材料から成る。第4層は、前述の有機金属気相成長法などの手法で成長されてもよい。

【0013】また本発明は、前述の第3層の少なくとも表面付近の層は、不純物がドープされたn形またはp形の半導体層であり、この半導体層上に、ZnOを含む層が形成されることを特徴とする半導体である。

【0014】また本発明は、前述の第4層の少なくとも表面付近の層は、不純物がドープされたn形またはp形の半導体層であり、この半導体層上に、ZnOを含む層が形成されることを特徴とする半導体である。

【0015】本発明に従えば、第3層または第4層の少なくとも表面付近の層に不純物をドープしてn形またはp形の導電形式を有する半導体層を形成して、各種の半導体を実現することができる。第3層または第4層の全層を、n形またはp形の半導体層としてもよい。このような半導体では、第3層または第4層には欠陥が存在せず、またZnOの励起子結合エネルギーが大きいので、室温での新機能素子、励起子素子の作製が可能となり、電子、光素子が実現され、さらに基板をSiとし、これによってSi系集積素子と、ZnO系素子とを複合化して多機能素子を実現することもできる。半導体の一例としては、たとえば青色または緑色などの発光ダイオード、低しきい値半導体レーザ、薄膜トランジスタ（略称TFT）および透明磁石などが挙げられる。ZnOは、電子、光機能のほかに、誘電性、電気絶縁性、磁性、圧電性、半導体性など多機能であるので、幅広い応用が可能である。

【0016】また本発明は、基板上に、有機金属気相成長法で単結晶のZnOが形成される温度未満で、ZnOから成る第1層を、形成し、第1層上に、有機金属気相成長法で、単結晶のZnOが形成される温度で、第2層を形成し、第2層上的一部分を被覆する前記絶縁性材料から成るマスクを形成し、有機金属気相成長法で、単結晶のZnOが形成される温度で、第2層のマスクから露出された露出部分上で厚み方向に単結晶のZnOを成長するとともに、さらに、その露出部分上の単結晶から、マスク上で横方向に延びて成長した第3層を形成することを特徴とするZnO系材料の製造方法である。

【0017】本発明に従えば、有機金属気相成長法を実施し、第2層のマスクからの露出部分および第3層の補助マスクからの露出部分に、選択的に単結晶ZnOを成長することができ、その単結晶ZnOの成長速度を高くすることができ、たとえば分子線エピタキシ法に比べて成長速度が約30倍である。しかも、ZnOの有機金属気相成長法では、GaNの製造時に必要なアンモニアを、必要とせず、環境を汚染するおそれなく、またコスト面、取扱面で有利である。

【0018】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施の一形態のZnO系材料1の全体の構成を示す断面図である。サファイアから成る基板2上には、多結晶またはアモルファスのZnOから成る第1層3と、その第1層3上に形成された単結晶のZnOから成る第2層4と、第2層4上的一部分を被覆するマスク5と、単結晶から成る第3層6とを含む。マスク5は、電気絶縁性材料から成り、たとえばSiO₂から成る。第3層6は、第2層4のマスク5から露出された露出部分7において、厚み方向（図1の上方）に成長した単結晶8と、その露出部分7上の単結晶8から、マスク5上で横方向に延びて成長した単結晶9とを含む。第1層3と第2層4には、いくつか

の積層欠陥11が発生し、これらの積層欠陥11のうち、マスク5の下方の欠陥11は、マスク5で遮断され、したがってマスク5の上方に存在する単結晶9に、積層欠陥が伝播して生じることはない。こうして欠陥を抑制した高品質のZnO系材料1が実現される。

【0019】図2および図3は、図1に示されるZnO系材料の製造方法を示す断面図である。図2(1)に示されるサファイアから成る基板2が準備され、その一方表面に、第2図(2)のように、有機金属気相成長法によって、たとえば約400～500°Cの比較的低温度で第1層3がエピタキシャル成長される。このような低温度では、第1層3のZnOは、単結晶ではなく、多結晶またはアモルファスである。第1層3の厚みは、50nm程度であり、10～500nm程度でもよい。この第1層3は、基板2と単結晶ZnOから成る第2層4との格子定数および熱膨張係数に関して中間の値を有し、いわば緩衝層としての働きを果たす。第1層3には、欠陥11aが存在する。

【0020】次に図2(3)に示されるように、有機金属気相成長法によって約800°Cの温度で単結晶ZnOから成る第2層4が形成される。第2層4は、たとえば2～5μm程度の厚みを有する。第1層3の欠陥11aは、第2層4の欠陥11bに連続して伝播し、積層欠陥11が形成される。

【0021】そこで図2(4)に示されるように、第2層4上に全面にわたってSiO₂から成る被覆層14が、たとえば電子ビーム蒸着法などによって形成される。

【0022】図2(5)に示されるように、被覆層14は、フォトリソグラフィ技術を用いて、選択的に除去されて、第2層4が露出部分7で露出され、この被覆層14は、マスク5として第2層4上に残存する。マスク5は、たとえば幅W1を有し、露出部分7の幅W2をあけて、たとえば平行に複数本の線状に形成されてもよい。

【0023】一例として、マスク5の厚みは、たとえば0.1μmであり、幅W1は、たとえば40μmであり、露出部分7の幅W2は、5μmであってもよい。

【0024】引続き図3を参照して、その図3(1)では、前述の図2(5)に示される状態で、有機金属気相成長法によって、約800°Cの温度で、単結晶ZnOのエピタキシャル成長を行う。有機金属気相成長法は、化学反応を利用する結晶作成法があるので、第2層4のマスク5からの露出部分7において、まず単結晶8が成長してゆく。さらに単結晶8を成長させることによって、次の図3(2)に示されるように、単結晶8は、マスク5上で横方向に延びて単結晶9が形成される。露出部分7上の単結晶8には、第2層4内の欠陥11が連なる。

【0025】前述の図3(2)において、有機金属気相成長法によるZnOの単結晶8、9のエピタキシャル成長をさらに継続することによって、露出部分7およびマ

スク5上の全表面にわたって、前述の図1のように第3層6が形成される。第3層6の厚みd1は、一例としてたとえば5μmであってもよい。マスク5の直上の単結晶9には、欠陥が存在せず、欠陥11は、露出部分7上の単結晶8にのみ、存在するだけである。したがって欠陥11を抑制した単結晶ZnOから成る第3層6が得られる。

【0026】図4は、有機金属気相成長法を実施する製造装置16の簡略化した系統図である。石英製反応容器17内の導電性セラミック18上に基板2が載せられ、高周波誘導コイル19の励磁によって、基板2の温度が調整される。第1層3、第2層4および第3層6のエピタキシャル成長のためキャリアガス源21からN₂ガスが供給され、Zn(C₂H₅)₂(略称DEZn)が供給源22から原料ガスとして供給されるとともに、N₂Oが、供給源23から供給される。供給源22からのDEZnに代えて、Zn(CH₃)₂(略称DMZn)が用いられてもよい。供給源23からのN₂Oに代えて、NO₂またはCO₂などであってもよい。被覆層14およびマスク5の形成は、反応容器17の外方で行う。

【0027】第3層6の表面の不純物ドープによるn形またはp形半導体層の形成、およびそのn形またはp形の半導体層の上に、発光素子のたとえばII-VI化合物から成る発光層を形成するために、キャリアガス源21からのキャリアガスによって、原料ガスを供給する1または複数の供給源24が設けられる。この供給源24からは、たとえば発光層のためのCd(CH₃)₂(略称DMCd)を供給してもよい。

【0028】図5は、本発明の実施の他の形態のZnO系材料1aの断面図である。この図5に示されるZnO系材料1aは、図1～図4に関連して前述したZnO系材料1に類似し、対応する部分には同一の参照符を付す。注目すべきはこの実施の形態では、第3層6上にもう1つのマスクである補助マスク26が形成される。補助マスク26は、前述のマスク5と同様に形成される。

補助マスク26は、第2層4のマスク5からの露出部分7の直上方で、第3層6上的一部分を被覆する。この補助マスク26は、たとえばSiO₂などの電気絶縁性材料から成る。第3層6および補助マスク26上には、単結晶のZnOから成る第4層31が形成される。第4層31は、第3層6の補助マスク26から露出されたもう1つの露出部分27上で厚み方向に成長する単結晶32と、その単結晶32から補助マスク26上で横方向に成長する単結晶33とを含む。図5に示されるZnO系材料1aでは、第1、第2および第3層3、4、6に形成される積層欠陥11は、補助マスク26によって遮断され、したがって第4層31には、このような積層欠陥11は存在しない。これによって第4層31には、欠陥のない高品質のZnO層が形成されることになる。

【0029】図6は、図5に示されるZnO系材料1a

の製造方法を説明するための断面図である。前述の図1に示されるZnO系材料1の第3層6上には、図6(1)に示されるように、電気絶縁性材料、たとえばSiO₂から成る被覆層34が形成される。この被覆層34は、前述の図2(4)に示される被覆層14と同様な構成を有する。

【0030】次に図6(2)に示されるように、被覆層34は、フォトリソグラフィ技術によって第3層6が露出部分27で露出するように部分的に除去されて補助マスク26が形成される。次に図6(3)に示されるように、図4の製造装置16を用いて有機金属気相成長法によって、露出部分27上に単結晶32を形成する。有機金属気相成長法によれば、第3層6の露出部分27においてのみ単結晶のZnOが成長し、補助マスク26上には単結晶のZnOが直接には成長しない。

【0031】単結晶32をさらに成長させることによって、図6(4)に示されるように、その結晶32は、補助マスク26上で横方向に成長して単結晶33が成長される。これらの単結晶膜32、33をさらに成長させることによって、前述の図5に示されるZnO系材料1aが得られる。

【0032】図7は、本発明の図1～図4に関連して前述したZnO系材料1を用いた発光素子36の断面図である。ZnO系材料1の第3層6上には、不純物がドープされ、n形またはp形のいずれか一方の半導体層37とされる。この半導体層37上に、ZnOおよび図4の供給源24からのたとえばDMCdなどを含む原料ガスによって、有機金属気相成長法によって発光層38が形成される。発光層38の上にはさらに、n形またはp形のいずれか他方の半導体層39が形成される。この半導体層39もまた、ZnOを母材とし、不純物がドープされて形成される。半導体層37および半導体層39には、電極41、42が形成される。発光層38におけるZnOおよびそのほかの物質の組成比を変化することによって、出力される光43の色を変化して調整することができる。発光素子のために、図7におけるZnO系材料1に代えて、図5および図6に関連して前述したZnO系材料1aが用いられてもよい。

【0033】図8は、本発明の実施の他の形態の多機能素子44の斜視図である。基板45は、たとえばサファイアまたはSiなどから成り、この基板45を、前述の基板2としてそのまま用いて、ZnO系材料1または1aを形成し、さらにそのZnO系材料1、1a上にZnOを母材とする半導体層を積層するなどして、ZnO素子47～53が形成され、また基板45上のSi基板54上に形成されたマイクロプロセッサ55には、本発明に従うZnO素子56が形成される。液晶表示パネル57には、ZnOを用いて、透明電極および透明導電層トランジスタなどのZnO素子58が形成される。図8において参照符47はレーザ素子、参照符48は受光素子、

参照符49は磁気光信号処理回路、参照符50はフェロエレクトリックメモリ、参照符51はSAW (Surface Acoustic Wave表面弹性波) フィルタ、参照符52はSAW発振器、参照符53は電力用電界効果トランジスタ(略称FET) SAW素子、参照符56は発振器である。

【0034】本件発明者の実験結果を説明する。図1～図4に関連して前述したZnO系材料1において、ZnOはc面サファイア基板上にMOVPE法により成長を行い、He-Cdレーザ(波長325.0nm)によるPL (photoluminescence) フォトルミネッセンス) およびXeランプによる反射測定等を行った。

【0035】図9および図10に室温(RT) および15KにおけるPLスペクトルを示す。室温においては3.29eV付近の自由励起子の輻射再結合による発光が支配的であり、その半価幅は114meVである。またこれまでのMOVPE成長ZnOでのPL発光に比べ、深い準位からの発光はバンド端発光に比べて弱く、光学的に高品質なZnOであると言える。15Kにおいては、3.355eVにピークを持つ中性束縛励起子(D⁰X)によると思われる発光が支配的で、その半価幅は4meVとMBEで報告されている値2.5meVに近く、LOフォノンレアリカも明瞭に観察される。さらに弱いながらも3.370eVにもピークが観察されるが、これはA励起子発光と推測される。

【0036】本件発明者はさらに次の実験を行った。ZnOは、a面またはc面サファイア基板2上に200Torrの減圧MOVPE法により成長を行った。Zn原料としてはDEZn、酸素原料としては、気相での前駆反応を避ける観点からO₂やH₂Oは用いず、反応性の低いN₂Oを用いた。またキャリアガスとしては高純度窒素を用い、サファイア基板2はアクリタ導入後900℃、10分のサーマルクリーニングを行った。

【0037】図11は、[DEZn] (DEZnの流量) = 6 μmol/min、基板温度700℃、成長時間を1時間と固定した場合の膜厚のN₂O流量依存性を示す。サファイア基板2上への直接成長においては、膜厚はN₂O流量が成る時点を超えると、急激に増加していることが判る。また基板温度500℃で低温成長したバッファ層である第1層3上への成長では、N₂O流量が少ない場合においても膜厚が大きくなっている。以上の結果はサファイア基板2上のZnO成長においては初期核形成が重要な役割を果たしており、低温バッファ層3によって核生成が起こりやすくなっていることを示唆している。図12は、ZnO系材料1における基板2の材料として、Si、GaAsおよびGaPを用いたときにおけるフォトンエネルギーと発光強度との関係を示す室温での試験結果を示すグラフである。基板2の材料が変化されても、安定した光強度が得られることが確認され

【0038】図13は、本件発明者の実験結果を示すX線回折図である。図1～図4の実施の形態において、第2層3の成膜時間を、20分および60分としたときににおける特性がそれぞれ得られた。20分の成膜時間における参照符61で示される(101'1)回折が、60分の成膜時間の実験結果では、無くなっている。つまり、多結晶から単結晶へと改善が成されていることが認められた。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、マスクによって第2層の積層欠陥の伝播が遮断されてマスク上の第3層の部分には欠陥が存在せず、これによって高品質のZnOエピタキシャル薄膜が実現される。

【0040】さらに補助マスクによって、第3層の欠陥を遮断し、これによって第4層には、積層欠陥がなくなり、さらに高品質のZnOエピタキシャル薄膜が実現される。

【0041】このような第3層または第4層上に不純物をドープしてn形またはp形の半導体層を形成し、電子、光素子などの半導体を製造することができるようになる。

【0042】ZnO系材料の第3層、さらには第4層を、有機金属気相成長法でエピタキシャル成長させるのを、単結晶ZnOの成長を、第2層のマスクからの露出部分または第3層の補助マスクからの露出部分に選択的に成長させ、しかもその成長速度を高くし、大面积化が容易であり、産業上の実施が容易になる。またバンドギャップの大きさがZnOに近似したGaNの形成時には、大量のアンモニアを必要とするのに対して、本発明では、そのようなアンモニアを必要とせず、環境の汚染が防がれ、またコスト面および取扱面で有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態のZnO系材料1の全体の構成を示す断面図である。

【図2】図1に示されるZnO系材料の製造方法を示す断面図である。

【図3】図1に示されるZnO系材料の製造方法を示す断面図である。

【図4】有機金属気相成長法を実施する装置16の簡略化した系統図である。

【図5】本発明の実施の他の形態のZnO系材料8aの断面図である。

【図6】図5に示されるZnO系材料1aの製造方法を説明するための断面図である。

【図7】本発明の図1～図4に関連して前述したZnO系材料1を用いた発光素子36の断面図である。

【図8】本発明の実施の他の形態の多機能素子44の斜視図である。

【図9】室温(RT)におけるPLスペクトルを示すグラフである。

【図10】15KにおけるPLスペクトルを示すグラフである。

【図11】 $[DEZn] (DEZnの流量) = 6 \mu\text{mo l/min}$ 、基板温度700°C、成長時間を1時間と固定した場合の膜厚のN:O流量依存性を示すグラフである。

【図12】ZnO系材料1における基板2の材料として、Si、GaAsおよびGaPを用いたときにおけるフォトンエネルギーと発光強度との関係を示す室温での試験結果を示すグラフである。

【図13】本件発明者の実験結果を示すX線回折図である。

【符号の説明】

1. 1a ZnO系材料

2 基板

3 第1層

4 第2層

5 マスク

6 第3層

7 露出部分

26 補助マスク

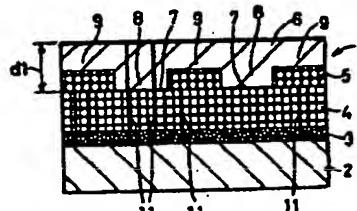
27 もう1つの露出部分

31 第4層

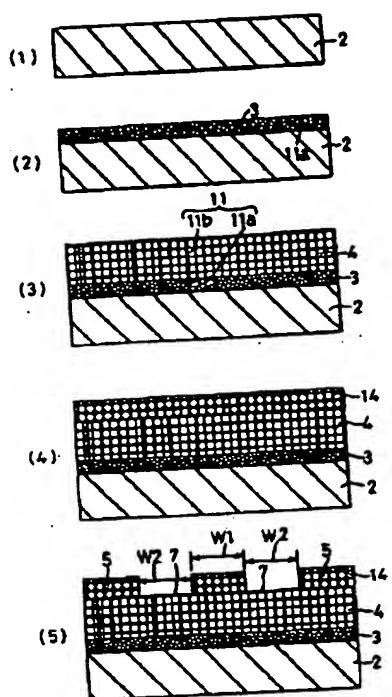
36 発光素子

37 半導体層

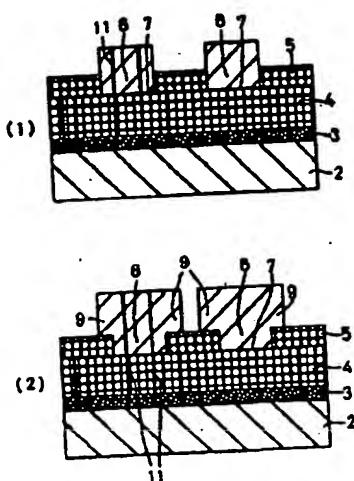
【図1】



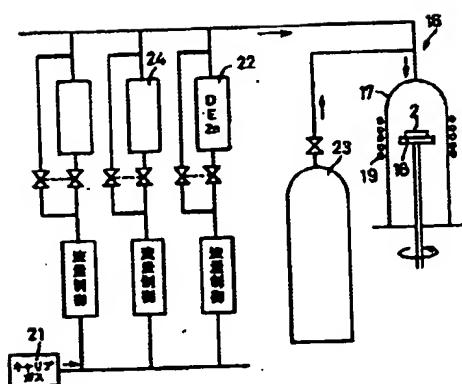
【図2】



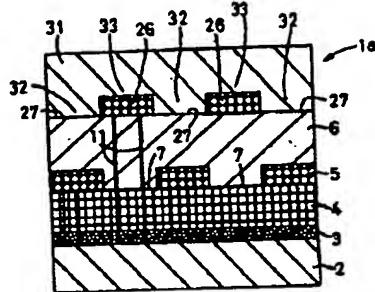
【図3】



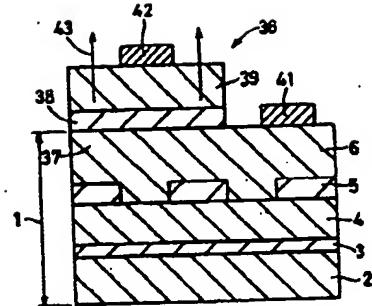
【図4】

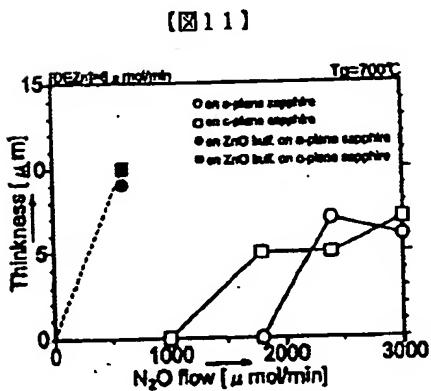
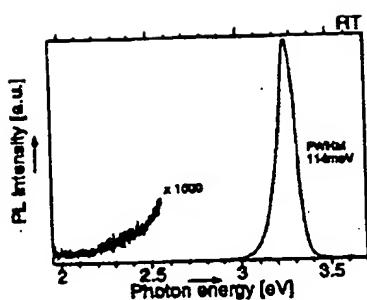
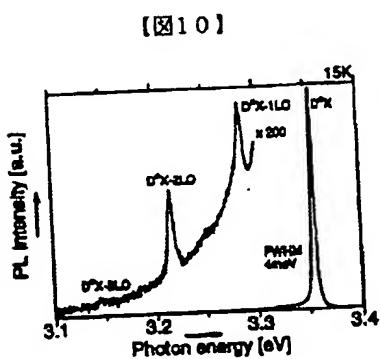
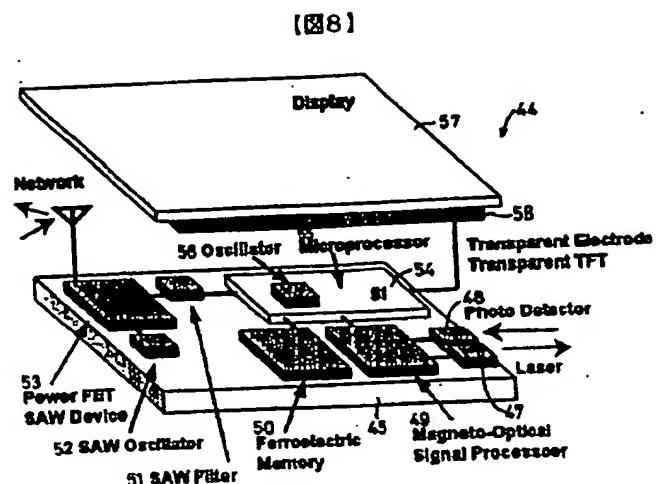
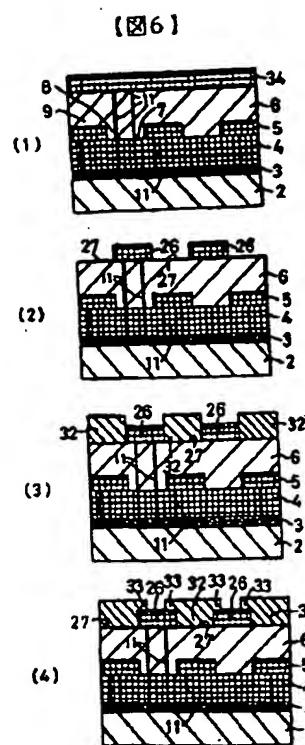


【図5】

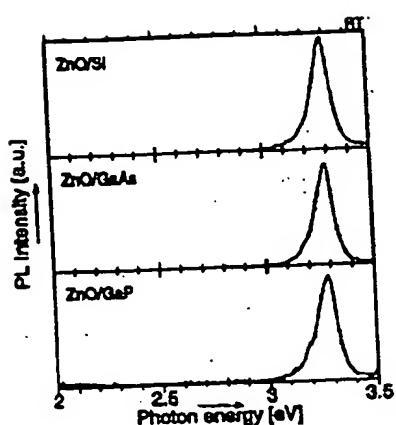


【図7】

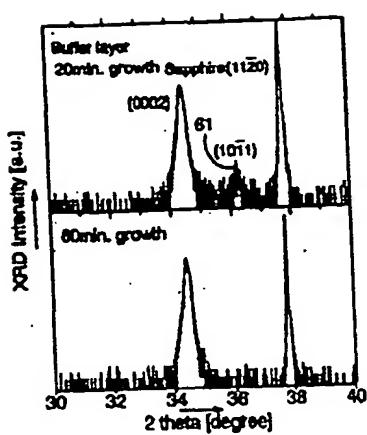




[図12]



[図13]



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA03 BB07 DB06 EA02 HA05
 HA11 TA04 TA07
 4K030 AA01 AA11 AA14 BA47 BB02
 BB03 BB05 BB12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.